

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-523287  
(P2001-523287A)

(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 3/12		C 0 8 J 3/12	Z
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願平10-547086	(71) 出願人	ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成10年3月5日 (1998. 3. 5)		アメリカ合衆国ミシガン州48674 ミドランド・ダウセンター 2030
(85) 翻訳文提出日	平成11年10月29日 (1999. 10. 29)	(72) 発明者	ガルトナー, ヘルベルト・アー
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 8 / 0 7 9 6 3		ドイツ連邦共和国デー—76534 バーデン—バーデン, レーブガッセ 14
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 4 9 2 2 1	(72) 発明者	ステイブルズ, トーマス・エル
(87) 国際公開日	平成10年11月5日 (1998. 11. 5)		アメリカ合衆国ミシガン州48640, ミドランド, ノエスケ・ストリート 3212
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 4 4 , 4 1 7	(72) 発明者	フィアルコウスキ, マイケル
(32) 優先日	平成9年4月29日 (1997. 4. 29)		アメリカ合衆国ミシガン州48642, ミドランド, イースト・チャペル・レーン 218
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US		

(54) 【発明の名称】 すぐれた加工性を有する高吸収性ポリマー

(57) 【要約】

170℃を超える温度において10分を上回る間熱処理された水性流体吸収性ポリマー粒子を含む組成物であって、該組成物は熱処理後有機溶剤または、水に不溶かつ膨潤不能の粉末の不在下で、添加剤水溶液により再加湿されており、かつ組成物の総重量を基準にして1ないし10重量パーセントの水を含み、さらに該組成物は0.3 p s i (21, 000ダイン/cm<sup>2</sup>) の圧力下で少なくとも20グラムの0.9重量パーセント食塩水溶液を吸収する能力、すなわち20グラム/グラムを上回る60分0.3 p s i (21, 000ダイン/cm<sup>2</sup>) A U L を特徴とする組成物。該組成物を調製する方法。

## 【特許請求の範囲】

1. 170℃を超える温度で10分を上回る間熱処理された水性流体吸収性ポリマー粒子を含む組成物であって、該組成物は熱処理後に有機溶剤または、水に不溶かつ膨潤不能の粉末の不在下において添加剤水溶液により再加湿されており、かつ該組成物の総重量を基準にして1ないし10重量パーセントの水を含み、さらに該組成物は0.3 p s i (21,000ダイン/cm<sup>2</sup>)の圧力下で少なくとも20グラムの0.9重量パーセント食塩水溶液を吸収する能力、すなわち20グラム/グラムを上回る60分0.3 p s i (21,000ダイン/cm<sup>2</sup>) A U Lを特徴とする組成物。
2. 該添加剤水溶液が一価または多価金属塩を含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。
3. 該添加剤水溶液が一価金属塩を含有することを特徴とする請求項2記載の組成物。
4. 該添加剤水溶液が1ないし40パーセントのK C lまたはN a C l溶液であることを特徴とする請求項2記載の組成物。
5. 該添加剤水溶液が20パーセントN a C l溶液であることを特徴とする請求項2、3または4記載の組成物。
6. 該一価金属塩が総S A Pを基準にして0.05ないし5パーセントの量で用いられることを特徴とする請求項2、3または4記載の組成物。
7. 該添加剤水溶液がプロポキシシル化ポリオール類を含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。
8. 該添加剤水溶液が硫酸塩系金属塩類を含有することを特徴とする請求項2記載の組成物。
9. 該添加剤水溶液がアルミニウムまたはナトリウムの塩化物もしくは硫酸塩を含有することを特徴とする請求項8記載の組成物。
10. 該添加剤水溶液が硫酸ナトリウムを含有することを特徴とする請求項8記載の組成物。
11. 該添加剤水溶液が硫酸アルミニウムを含有することを特徴とする請求項

9 記載の組成物。

12. 該添加剤水溶液が一価および／または多価ならびにプロポキシシル化ポリオール混合物であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

13. 組成物が1ないし6パーセントの水を含むことを特徴とする請求項1記載の組成物。

14. 該多価金属カチオンまたはプロポキシシル化ポリオールが乾燥SAPの総重量を基準にして500ないし5,000ppmの量で用いられることを特徴とする請求項2記載の組成物。

15. 多価金属カチオンまたはプロポキシシル化ポリオールが乾燥SAPの総重量を基準にして1,000ないし2,500ppmの量で用いられることを特徴とする請求項14記載の組成物。

16. (a) ゲル化重合プロセスにより水に膨潤可能なヒドロゲルを調製し；

(b) 該ヒドロゲルを乾燥及び分粒して、乾燥し分粒した粒子を含む組成物を生成させ（該組成物は50ないし1500ミクロンの粒度分布を有する粒子を含み）；

(c) 熱処理し；そして

(d) 有機溶剤または、水に不溶の無機粉末の不在下で、該組成物を添加剤水溶液と接触させることを含む方法であって、さらに該組成物が20グラム／グラムを上回る60分0.3psi(21,000ダイン／cm<sup>2</sup>)AULを特徴とする方法。

17. (a) 水に膨潤可能なヒドロゲル中に、モノマー混合物をゲル化重合させ；

(b) 該ヒドロゲルを乾燥及び分粒して、乾燥し分粒した粒子を含む組成物を生成させ（該組成物は50ないし1500ミクロンの粒度分布を有する粒子を含み）；

(c) 該生成組成物を熱処理し；そして

(d) 有機溶剤または、水に不溶の無機粉末の不在下で、該組成物を添

加剤水溶液と接触させることにより調製される高吸収性ポリマーであって、さら

に該組成物が20グラム／グラムを上回る60分0.3 p s i (21, 000ダイン／c m<sup>2</sup>) A U Lを特徴とするポリマー。

18. (a) ゲル化重合プロセスにより水に膨潤可能なヒドロゲルを調製し；

(b) 該ヒドロゲルを乾燥および分粒して、乾燥し分粒した粒子を含む組成物を生成させ（該組成物は50ないし1500ミクロンの粒度分布を有する粒子を含む）；

(c) 有機溶剤または、水に不溶の無機粉末の不在下で、該組成物を添加剤水溶液と接触させ、ここで該組成物は20グラム／グラムを上回る60分0.3 p s i (21, 000ダイン／c m<sup>2</sup>) A U Lを特徴とし；

(d) 該組成物を乾燥および／または熱処理し；そして、任意に

(e) 該生成S A Pが最高10パーセントの水を含有するように該熱処理S A Pを再加湿することを含む方法。

19. 該添加剤溶液が架橋剤を含有する溶液であることを特徴とする請求項18記載の方法。

20. 該架橋剤が該S A Pのポリマー鎖間に補足的架橋結合を形成することができる二官能または多官能性薬剤であることを特徴とする請求項19記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## すぐれた加工性を有する高吸収性ポリマー

水に膨潤可能なポリマーのゲル化重合においては、モノマーを水溶液中で重合させる。架橋剤のようなある種の添加剤をモノマー混合物中に添加することができる。重合プロセスの生成物を、典型的には乾燥させて、細断、粉碎、および篩い分けを含む微粉碎および分粒という機械的手段にかける。必要ならば、乾燥した高吸収性ポリマー粒子を、さらに表面変性および／または熱処理することができる。このような後加熱処理は、操作中に、さらに加工しにくさを生じる場合のある、ほとんど完全に乾燥した、静電気を蓄積する傾向の強い生成物をもたらす。このような静電気の蓄積は、おむつまたは衛生ナプキンのようなパーソナルケア (personal care) 物品中の高吸収性ポリマー適用の確度および該ポリマーの分布にマイナスに影響するので、該蓄積は極めて望ましくない。さらに、高吸収性ポリマー (SAP) の処理中の静電気の蓄積をできるだけ少なくし、それによってSAP粒子表面の電気伝導度を増すためには、ある種の処理が必要である。このような処理には、たとえば水またはポリエチレングリコール類の添加がある。

より可塑化された表面ほど砕けにくいことは公知である。脆さはポリマーの性質劣化およびダスト (dust) 生成を生じることがある。水が高吸収性ポリマーの可塑剤になりうることも公知である。しかし、水の添加に付随する1つの主要問題はSAP粒子が表面で膨潤して粘着性になるという傾向である。加える水の量が増すにつれて、高吸収性ポリマーはより粘着性になって加工しにくくなる。

以前には、SAPの製造は後熱処理を含まず、したがってこのように調製したSAPは依然として水分を含んでいたので重合し、乾燥したSAPへの水の添加は不必要であった。しかし、高吸収性ポリマーのある種の性質を向上させるために該ポリマーに水溶液を加える事は公知であった。たとえば表面後架橋剤もしくは他の添加剤または加工薬剤を加えるための水溶液の添加は、水によってもたら

される凝集を防ぐか又はできるだけ少なくするために、典型的には有機溶剤また

は凝集防止剤の存在下で行われるが、さもなければ凝集が生じたであろう。

欧州特許出願第605, 215号は、吸収性樹脂粉末に該吸収性樹脂粉末中の残留モノマーと反応することができる物質を添加し、それによって水分含量が10ないし70重量パーセントの吸収性樹脂組成物を生成させ、そして該吸収性樹脂の水分含量を20パーセント以内に保ちながら該吸収性樹脂組成物を100℃から200℃の範囲の温度において10分以上の間熱処理することによる吸収性樹脂処理法を開示している。、代わりの方法は、吸収性樹脂粉末中の残留モノマーと反応し、それによって水分含量が25ないし55重量パーセントの範囲の吸収性樹脂組成物を生成させることができる物質の該吸収性樹脂粉末への添加および、該吸収性樹脂の水分含量を前記の範囲内に保ちながら該吸収性樹脂組成物を120ないし200℃の範囲の温度で10分以上の間熱処理した後、該吸収性樹脂組成物を120℃を超えない温度で乾燥することを含む。

欧州特許出願第309, 187号は、架橋した、水に可溶および水に膨潤可能な粒状ポリマーのような吸収性物質を開示し、総水和物の20ないし80重量パーセントを水が占める水和物を形成させるのに十分な量の水または食塩水のような水性液体を加えることによって該物質を固定化して安全に処理する。

米国特許第4, 043, 952号は、a) アニオン性高分子電解質、少なくとも1種の金属の多価カチオン、および前記組成物が実質的に不溶である分散媒を主成分とする水吸収性組成物を含む分散液を形成させ；b) 前記カチオンが、前記分散媒に曝露された前記組成物の外面とイオン含有錯体をつくるのに必要な時間の間、前記分散液を-40℃ないし+150℃の温度に保ち；そしてc) 前記分散媒を除去することによってその水分散性を改善するための水吸収性組成物の表面処理法を開示している。

しかし、現状の表面処理法、とくに凝集防止剤を用いない方法はポリマー粒子を凝集させ、その凝集は実質的に不可逆的であるという大きな欠点を依然として示す。したがって、凝集防止剤として有機溶剤または、水に不溶かつ膨潤不能の粉末の使用を必要とせずに望ましくない凝集および不可逆的凝集を阻止またはで

きるだけ少なくする手段を見出すことが極めて望ましいと思われる。このように

、静電気を蓄積しかつダストを生成する傾向が少なく、表面処理プロセス中にポリマー粒子の望ましくない凝集を生ぜずに十分に細かいダストの結合機能を有するすぐれた水性流体吸収性ポリマーに業界は大きな利点を見出すであろう。さらに業界は高吸収性ポリマー表面に添加剤をより均一に分布させる方法に利点を見出すであろう。

したがって、本発明は、170℃を超える温度において10分間を上回る間熱処理された水性流体吸収性ポリマー粒子を含む組成物を提供し、そこにおいて該組成物は熱処理後に、有機溶剤または、水に不溶かつ膨潤不能の粉末の不在下において添加剤水溶液で再び加湿されて、組成物の総重量を基準にして最高10重量パーセントの水を含み、さらに該組成物は0.3 psi (21,000ダイン/cm<sup>2</sup>)の圧力下で少なくとも20グラムの0.9重量パーセント食塩水溶液を吸収する能力、すなわち米国特許第5,147,343号に示されている荷重下吸収力試験 (Absorption Under Load Test) により測定した20グラム/グラムを上回る60分0.3 psi (21,000ダイン/cm<sup>2</sup>) AULを特徴とする。

本発明はさらに

(a) ゲル化重合プロセスによって水に膨潤可能なヒドロゲルを調製し；

(b) 該ヒドロゲルを乾燥および分粒して乾燥し分粒した粒子を含む組成物を生成させ (該組成物は50ないし1500ミクロンの粒度分布を有する粒子を含み) ；

(c) 熱処理し；そして

(d) 有機溶剤または、水に不溶の無機粉末の不在下で、該組成物を添加剤水溶液と接触させる

ことを含み、さらに該組成物が20グラム/グラムを上回る60分0.3 psi (21,000ダイン/cm<sup>2</sup>) AULを特徴とする方法を提供する。

本発明のさらに別の目的は

(a) ゲル化重合プロセスによって水に膨潤可能なヒドロゲルを調製し；

(b) 該ヒドロゲルを乾燥および分粒して、乾燥し分粒した粒子を含む組成物

を生成させ（該組成物は50ないし1500ミクロンの粒度分布を有する粒子を含み）；

（c）有機溶剤または、水に不溶の無機粉末の不在下で該組成物を添加剤水溶液と接触させ、この場合に該組成物は20グラム／グラムを上回る60分0.3 p s i（21,000ダイン／c m<sup>2</sup>）A U Lを特徴とし；

（d）該組成物を乾燥および／または熱処理し；そして、任意に

（e）該生成S A Pが最高10パーセントの水を含むように熱処理S A Pを再加湿することを含む方法である。

驚くべきことに本発明の再加湿ポリマー粒子は所望のレベルに、より均一に加湿され、他の物理的および／または化学的性質を犠牲にすることなく再加湿プロセス中の不可逆的凝集傾向が実質的に小さい。不可逆的凝集傾向が小さいために、本発明の再加湿ポリマー粒子は静電気の蓄積が少ない。さらに、本発明の方法は、表面全体に、より均一に添加剤を分布させた再加湿ポリマー粒子を提供する。

本発明の他の目的は、熱処理前に添加剤溶液と接触させた表面処理高吸収性ポリマーを提供することにある。本発明により添加剤溶液で処理したポリマーは架橋剤または他の表面処理添加剤のより均一な分布を示す。

本明細書で用いる「不可逆的凝集」とは凝集物が、たとえば100ないし800ミクロン（ $\mu$  m）のようにその粒径を所望の範囲に小さくするためにさらに粉碎を要することを意味する。篩分けのような以後の工程および搬送で生じるような小さい剪断力は凝集体を粉碎させるほど強くはない。

本明細書で用いる「望ましくない凝集」とは2つ以上のS A P粒子が相互に付着して大きな粒子（800  $\mu$  mを超える）を形成することを意味し、該凝集は適当なせん断を加えることにより初めの粒子に粉碎することができる。

本明細書で用いる「水に可溶」とは水に実質的に可溶な物質を意味し、すなわち該物質は十分な量の水溶液と接触すると固体から溶液に変わる。

本明細書で用いる「水に膨潤可能」とはS A P粉末粒子が水または水性流体を



吸収し、それによってその初めの容量を、少なくとも10倍、より好ましくは少なくとも20倍のように何倍も増大させることができることを意味する。

本発明の添加剤水溶液に有用な添加剤には、たとえば一価および選ばれた多価金属イオンの塩類がある。適当な金属イオンにはナトリウム、カリウム、またはアルミニウムイオンがある。他の適当な添加剤には、たとえばWO 94 / 22940に記載されているプロポキシ化ポリオール類 (Dow Chemical Company から VORANOL という商標で市販されている) のような25℃において200から300センチストークスにわたる粘度を有する適度に水に可溶な有機物質がある。プロポキシ化ポリオール類は最終SAP生成物中の細かいダストをさらに結合させるのに特に適切である。本発明に用いられる添加剤水溶液の量は高吸収性ポリマーの所望の加湿レベル、使用添加剤の種類および生成物によって大きく異なる。

NaCl または KCl のような一価塩類を用いる場合には、高吸収性ポリマーへの水の添加によって好ましくない凝集または不可逆的凝集ができるだけ少なくなる濃度において該塩を加えるのが好ましい。典型的には添加する一価塩類の量は高吸収性ポリマーを基準にして0.05から5パーセントに及ぶ。該塩は、好ましくは1から40パーセント、より好ましくは10から30パーセント、もっとも好ましくは20パーセントの塩濃度を有する水溶液として添加する。しかし、一価塩類の最高濃度は、加える水の量における塩類の溶解度によって限定される。三価塩類を用いる場合にはその濃度が、再加湿プロセス中の好ましくない凝集または不可逆的凝集を十分に阻止するレベルにあるのが望ましい。三価塩類の最高濃度は、高吸収性ポリマーをさらに架橋させる傾向、したがって高吸収性ポリマーの吸収容量を減少させる傾向によって限定される。その結果SAPの総重量を基準にして500から5,000ppm、好ましくは1,000から2,500ppmの量が用いられる。

AUL性能に関する悪影響のために本発明では二価カチオンを使用しない。二価塩類は高吸収剤の膨潤容量を減少させることが見出されており、したがって通常避けるべきである。

本発明に用いるのに適当な水に膨潤可能または軽度に架橋した親水性ポリマーは、多量の流体を吸収できる公知の親水性ポリマーのいずれでもよい。とくに本発明に有用な水吸収性ポリマーはカルボキシル部分を含む水吸収性ポリマーである。水吸収性樹脂 100 グラム当たり少なくとも約 0.01 当量のカルボキシル基の存在するのが好ましい。

好ましいカルボキシル含有水吸収性ポリマー中にはデンプン-アクリロニトリルグラフトコポリマーの水解物、デンプン-アクリル酸グラフトコポリマーの部分中和物、酢酸ビニルアクリルエステルコポリマーのけん化物、アクリロニトリルコポリマーの水解物、アクリロニトリルコポリマー水解物の架橋生成物、けん化アルキルアクリレートポリマーまたはコポリマーの架橋生成物、アクリルアミドコポリマーの水解物、アクリルアミドコポリマー水解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和物ならびに部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物がある。

若干の適当なポリマー及びその調製法の例が米国特許第 3,997,484 号、同 3,926,891 号、同 3,935,099 号、同 4,090,013 号、同 4,093,776 号、同 4,340,706 号、同 4,446,261 号、同 4,683,274 号、同 4,459,396 号、同 4,708,997 号、同 4,076,663 号、および同 4,190,562 号に開示されている。該親水性ポリマーは、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、アクリルアミド及びそれらの誘導体のような水に可溶の  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーから調製される。

適当な  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーには、たとえばアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのエステル類、クロトン酸、イソクロトン酸ならびにそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミドならびに 2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸及びその塩類がある。好ましいモノマーにはアクリル酸及びメタクリル酸があり、それぞれの塩はたとえばアルカリ金属またはアンモニウム塩類を形成する。

供給ポリマーを調製する場合には、本発明に有用な水に可溶なモノマー混合物

をモノマー混合物水溶液の総重量を基準にして10から80重量パーセントにわたる量で用いることができる。該量がモノマー混合物水溶液の総重量を基準にして20から60パーセントにわたるのが好ましい。

任意に、酸モノマーのアルキルエステル、たとえばアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルのような少量の、他の水に可溶の不飽和モノマーを存在させることができる。さらに、すぐれた性質を有する生成物を調製するために、たとえばポリビニルアルコール、デンプンおよび水に可溶または膨潤可能なセルロースエーテル類のようなある種のグラフトポリマーを使用することができる。このようなグラフトポリマーは、使用す際には $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを基準にして最高10重量パーセントの量で用いられる。さらに、たとえば金属反応容器を用いる場合には溶解による微量金属を除くためにキレート剤を包含させるのが有利かもしれない。このようなキレート剤の1つがVERSENX V-80 (Dow Chemical Companyの商標) (ジエチレントリアミンペンタ酢酸ペンタナトリウム塩の水溶液) である。該キレート剤は、使用時には、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを基準にして通常100から2000 ppmの量で用いられる。

少なくとも約95パーセントのモノマーからポリマーへの転化レベルを得ることが望ましい。重合は、中和されていないかまたは重合前に中和もしくは部分中和された酸モノマーを用いて行うことができる。中和は好適には、水性モノマーを、酸モノマー中に存在する酸基の20ないし95パーセントを中和するだけの量の塩基性物質と接触させることによって達成される。塩基性物質の量は、酸モノマー中に存在する酸基の40から85パーセントを中和するだけの量が好ましく、55から75パーセントを中和するだけの量がより好ましい。モノマー溶液を中和する場合に、中和熱がモノマー混合物の早期重合を生じさせないように中和条件を制御することが重要である。中和は好適には40℃未満の温度、好ましくは35℃未満の温度で行う。

モノマーの酸基を中和するのに有用な化合物は典型的には重合プロセスに悪影響を及ぼさずに酸基を十分に中和する化合物である。このような化合物にはアル

カリ金属水酸化物ならびにアルカリ金属炭酸塩および重炭酸塩がある。モノマーを中和するのに用いられる物質はナトリウムまたはカリウムの水酸化物もしくは炭酸塩が好ましい。所望の中和度を求める場合に、吸収される水性流体と接触するかまたはその中に分散させる生成架橋吸収剤ポリマーの pH を、該ポリマーが意図される用途に適切な範囲内に確実に保つように注意しなければならない。あるいはまた未中和のモノマーを使用して重合を行った後当該技術分野で公知のように中和することができる。

水に可溶のモノマー及び架橋剤の重合において従来のビニル付加重合開始剤を用いるのが好適である。重合を開始させるのに必要なほどモノマー溶液に可溶な遊離基重合開始剤が好ましい。たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、および他のアルカリ金属過硫酸塩のような水に可溶の過硫酸塩、過酸化水素および 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン \* HCl) のような水に可溶のアゾ化合物を用いることができる。これら開始剤の中には、過酸化水素または過硫酸ナトリウムのように、公知のレドックス形開始剤をつくるために亜硫酸塩、アミン類またはアスコルビン酸のような還元性物質と混合させることができるものもある。用いられる開始剤の総量は  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性モノマー反応物の総重量を基準にして 0.01 から 1.0 重量パーセント、好ましくは 0.01 から 0.5 重量パーセントにわたることができる。

水吸収性樹脂は、水不溶性とするために軽度架橋させるのが好ましい。所望の架橋構造は、選択された水に可溶のモノマーと分子単位中に少なくとも 2 つの重合可能な二重結合を有する架橋剤との共重合によって得ることができる。架橋剤は、水に可溶のポリマーを架橋させるのに効果的な量で存在する。架橋剤の好ましい量は、所望程度の吸収容量および吸収流体を保持するための望ましい力、すなわち所望の荷重下吸収力 (AUL) によって求められる。典型的には架橋剤は、使用した  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性モノマー 100 重量部当たり 0.0005 から 5 重量部にわたる量で用いられる。該量が  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性モノマー 100 重量部当たり 0.1 から 1 重量部にわたるのがより好ましい。100 重量部当たり 5 重量部を超える量の架橋剤を用いる場合には、生成ポリマーは架橋密度が高過

ぎて、低吸収容量および吸収流体保持力の増大を示す。100重量部当たり0.0005重量部未満の量の架橋剤を用いる場合には、該ポリマーは架橋密度が低過ぎて、吸収させる流体と接触させると粘稠で、極めて水に可溶となり、とくに荷重下で低吸収性能を示す。

架橋剤は典型的には $\alpha$ ,  $\beta$ -エナレン性不飽和モノマーの水溶液に可溶であるけれども、架橋剤は該溶液に単に分散可能であればよく、そしてモノマー溶液中に架橋剤を確実に均一分散させるためには分散剤の添加が必要な場合がある。このような分散剤の使用は米国特許第4, 833, 222号に開示されており、その中の関連部分は参照として本明細書に組み入れてある。適当な分散剤にはカルボキシメチルセルロース懸濁助剤、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、およびポリビニルアルコールがある。該分散剤はエチレン性不飽和モノマー反応物の総重量を基準にして典型的には0.005から0.1重量パーセントの濃度で供給される。

典型的な架橋剤は1分子中に $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ および $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ からなる群から選ばれる2から4個の基を有するモノマーを包含する。典型的な架橋剤はエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチルプロパンおよびペンタエリトリールのジアクリレート類およびジメタクリレート類；トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールのトリアクリレート類およびトリメタクリレート類；エトキシ化および高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート；ペンタエリトリールのテトラアクリレートおよびテトラメタクリレート；ならびにテトラアシルオキシエタンである。

本明細書で用いる「高エトキシ化」とは鎖中の2つの共重合可能な二重結合の間に少なくとも4個のエチレンオキシド単位を有する架橋剤分子を意味する。

1991年9月9日出願の米国特許出願第756, 731号に述べてあるように、ある種の架橋剤はとくに好ましい吸収性をもたらす。このような好ましい架

橋剤にはメチレンビスアクリルアミド、ビス（アクリルアミド）酢酸及びその塩類、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ならびにビニルおよびアリル官能性のいずれをも有するエステルおよびアミド類がある。高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートがとりわけ好ましい架橋剤である。

本発明の実施に有用なポリマーを作るための好ましい態様では、部分中和形の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー、架橋剤、開始剤および、必要ならばグラフトポリマー基質の水溶液を調製する。

該混合物の重合は開始剤を含む混合物の温度を上げるかまたは前記のようにレドックス形開始剤を使用することによって開始させることができる。通常重合が始まる温度は20℃から45℃に及ぶ。重合が行なわれる温度は使用するモノマーの種類および用いられる特定開始剤系に極めて依存する。重合の最高温度は好ましくは50℃から100℃、もっとも好ましくは60℃から100℃に及ぶ。重合温度を制御する方法は、重合中に発生する過剰の熱を除くための十分な冷却がありさえすれば重要ではない。

生成したポリマーは典型的には当該業界で周知の手段を用いて予備分粒して乾燥する。適当な乾燥手段には流動層乾燥機、回転乾燥機、強制通風炉、および空気循環乾燥機がある。場合によっては乾燥が2つ以上のステージで行われる。2ステージの乾燥では予備分粒ポリマー粒子を第1ステージで部分乾燥、たとえば予備分粒ポリマー粒子を約10パーセント未満の水分レベル、好ましくは約5パーセントの水分レベルに乾燥する。初期乾燥中、予備分粒粒子は典型的に融合してシートになる。乾燥終了後、ポリマーをさらに完全に分粒して、算術平均粒径が300ないし500ミクロンで平均粒径0.8mm未満の粒子とする。該分粒中、粒度によって特徴づけられるダスト、すなわち粒度該100 $\mu$ m未満のダストを生じることがある。

吸収性を改善するために、乾燥粒子を1991年9月9日出願の米国特許出願第756,731号および／または1992年9月9日出願のPCT出願PCT/US92/07611に示す方法もしくは両法の組合せに従って熱処理することができる。とくに、乾燥粒子はモジュラス、遠心分離容量、および／または荷

重下吸収力を増大させるのに十分な時間の間加熱する。該熱処理は好ましくは少なくとも170℃、より好ましくは少なくとも180℃、もっとも好ましくは少なくとも190℃の温度で行う。該熱処理は好ましくは250℃未満、より好ましくは240℃未満の温度で行う。

熱処理の時間は吸収性を改善するのに十分な時間でなければならない。必要な熱処理の正確な時間は選択した設備によって影響を受け、生成物の性質の試験によって経験的に決定される。その時間は好ましくは少なくとも3分、より好ましくは少なくとも5分である。時間が長すぎると、プロセスが不経済になり、そして吸収性樹脂が損傷するかもしれないという危険を犯す。加熱最高時間は好ましくは150分以下、より好ましくは60分以下である。

熱処理の方法は重要ではない。たとえば、強制通風炉、流動層乾燥機、熱スクリーコンベヤー、およびプレート乾燥機をうまく使用することができる。乾燥粒子の吸収性を改善す他の方法には公知の後架橋法があり、該方法は表面後架橋反応を生じさせるために熱処理をも含んでいる。これらの方法は再加湿を必要とする生成物をも生じるであろう。本発明の方法はこの種の生成物を再加湿するのに適している。

乾燥し熱処理した粒子および添加剤水溶液は、良好な溶液分布を確保し、そして望ましくない凝集または不可逆的凝集の恐れをできるだけ少なくするように水溶液を加えるときに粒子が混合されつつある（動いている）条件下で接触しなければならない。表面が再び粘着性を失うように水を粒子内に十分に移行させるときに望ましくない凝集又は不可逆的凝集の恐れは無くなる。該再加湿は、水吸収性樹脂粒子上に添加剤水溶液の適正な分布が生じるようにある種の機械的分配によって行うのが好ましい。混合設備／方法の例には単純なジャーの混転、または二軸パドル（p a d d l e）混合機、リボン式混合機、回転式混合機または、たとえばN I R O A / S, D e n m a r kから入手可能のような高速混合機における混合がある。適度の攪拌、振とう、またはスクリーコンベヤーにおける短距離輸送でさえも、とくに粒子が高温にある場合には添加剤水溶液の粒子上への適切な分布には十分なことがある。

接触温度は添加剤水溶液が高吸収性ポリマーのカルボキシル部分もしくは架橋結合と顕著に反応しないかまたは蒸発しない任以意の温度であることができる。該温度は典型的には外界圧力において少なくとも20℃から100℃である。高温すなわち外界温度を上回る温度は、典型的に粒子の被覆速度を向上させることに留意しなければならない。

本発明の他の態様は、熱処理前に表面処理添加剤を含む食塩含有添加剤溶液を接触させることを含む。架橋剤または他の表面処理添加剤のより均一な分布を達成させるために、コーティング溶液中の食塩のような添加剤の存在は高吸収性ポリマー粒子表面上の表面処理添加剤のより均一な分布を維持する。

本発明による高吸収性ポリマーの表面処理に適する添加剤には高吸収性ポリマーのポリマー鎖間に補足的な架橋結合を形成させることができる二官能または多官能性薬剤のような架橋剤がある。他の架橋剤には、たとえば二価もしくは多価アルコールまたは二価もしくは多価アルコールを生成させることができる前記の誘導体がある。代表的な該薬剤はアルキレンカーボネート類、ケタール類、およびジエーまたはポリグリシジルエーテル類である。該薬剤は乾燥粉末を基準にして典型的には100から50,000ppm、好ましくは500から10,000ppmの量で用いられる。

前記の表面処理ポリマーが先に述べた一般的教示に従って熱処理されることは容易に理解されよう。該熱処理後に、高吸収剤は種々のレベルの水分を有することができる。水分レベルが所望のレベルに達しない場合には、添加剤溶液を用いずに高吸収性ポリマーを前記の後再加湿プロセスにかけることができる。

下記の実施例は限定するのではなくて説明するために提供される。水に膨潤可能なポリマー試料は標準的な市販の物質である。これら物質の実際の組成は本発明には関係がない。すなわち本発明にはいかなる市販の水に膨潤可能なポリマー物質も適用可能と期待されよう。

#### 実施例

##### A) 試験方法

##### 圧縮試験 1



下記実施例で規定するように混合機から得た約15gの生成物を、直径2.6cmおよび高さ5cmを有し、365g(6.8kPa)の重量のポリエチレンテトラフルオロエチレン被覆ピストンを備えた金属円筒に入れた。生成物は60分間加圧下の円筒内に保持された後慎重に取り出した。生成物が付加条件下で圧縮されたかどうか、そして圧縮塊がせん断により、さらにいかに容易に崩壊するかどうかを目視検査した。与えられた評価はつぎのようであった：a)極めて安定(不可逆的凝集塊が生じたことを意味する)；b)やや脆い(ある程度不可逆的の顕著な凝集塊を意味する)；およびc)脆い(容易に崩壊した凝集塊を意味する)。

## 圧縮試験2

一部の混合物の凝集性を「ラソール指数」(“Rathole Index”)によって報告した。これはJ. R. Johanson Inc. 製のHang-up Indicizerと呼ぶ機械にかけて行う標準試験であって、該機で試料を圧縮して、圧縮物を破壊するのに要した力を測定した。つぎにその力をファンネルフロー(funnel flow)中にホッパー内に生じるとされる自立穴(ラソール(rathole))の推定直径に換算した。十分な凝集力不足はホッパー出口径よりも小さいラソール指数を有することと定義された。

## B) 実験手法1

### 実施例1-6および比較例A

#### (Lab Niro Blenderにおけるバッチ式再加湿)

水分含量(105℃3時間における重量減により測定)が0.1から2.5パーセントの高吸収性ポリマー樹脂2キログラム(kg)を外界条件において実験用混合機(形式：P-K Blend Master, Niro A/S, Denmark製)に充填した。水添加中に、考えられる最良の混合を得るためにインテンシファイアードライブ(intensifier bar drive)(高速ローター)および低速シェルドライブ(shell drive)(V形

ハウジングドライブ)両方のスイッチを入れた。その後所望の量及び比率の水ま

たは、水と添加剤との混合物を約1分間にわたって混合機に入れた。両方のローターをさらに1分間回転および混合させた。

その後インテンシファイアードライブのスイッチを切り、一方シェルドライブはさらに20分間回転し続けて十分な滞留時間を確保した。通常、水添加中又はその直後に生成する緩い凝集物のために、シェル内の全有効容量が膨張によって満たされたので、生成物のかさ密度は低下した。これは生成物の流動性の低下に関連したので、生成物のごく僅かな部分がインテンジファイアードライブと接触して崩壊させることができた。シェルの回転によって生成物に加えられるせん断力はほとんどすべての場合に、形成された緩い凝集物さえも破壊するにはあまりにも小さすぎた。生成物を混合機から取出して篩目が10、3および1ミリメートル(mm)の1組の篩について篩い分けして無凝集生成物から粗い凝集物を分離した。1mmの篩を通った画分を標準粒度分布分析法によって分析した。得られたデータから粒度が0.8mmを上回る画分を計算した。

実施例1ないし6、および比較例Aについては、供給ポリマー1（熱処理し乾燥したSAP、Dow Deutschland Inc. からXZ95889.01という商品名で市販されている）を表IIに示した種類及び量の添加剤とともに実験手法1に従って処理した。さらに得られたポリマー粒子は吸収性について試験し、その結果も表Iに報告した。

表 I  
凝集物の生成および安定性に及ぼす添加剤の影響

実施例番号	水 (%)	食塩水 (20%)	VORANOL <sup>*</sup> (ppm)	凝集物 (%>0.8mm)	凝集物の安定性 <sup>1</sup>	CC (g/g)	AUL (0.3psi) (g/g)	AUL (0.6psi) (g/g)	AUL (1.0psi) (g/g)
供給ポリマー 1						33.0	28.4	21.5	9.5
比較例 A	2	-	-	14.7	極めて安定		28.5	17.2	10.0
1	-	2.5	-	23.5	脆い	32.6	28.6	20.1	9.2
2	-	4.5	-	95.5	やや脆い	33.8	n.d. <sup>2</sup>	20.0	n.d.
3	4.0	-	1500	43.2	脆い	31.4	n.d.	21.7	n.d.
4	-	4.5	1500	19.8	脆い	31.1	n.d.	20.6	n.d.
5	6.0	-	1500	89.1	脆い	30.7	n.d.	21.0	n.d.
6	-	7.5	1500	39.7	脆い	30.8	n.d.	0.1	n.d.

<sup>\*</sup> Dow Chemical Company の登録商標

<sup>1</sup> 圧縮試験 1 を適用して測定した

<sup>2</sup> n.d. = 測定せず

実施例 1 ないし 6 の結果は再加湿中の凝集低下の際および凝集物が脆さを増す際の添加剤および添加剤混合物のプラスの効果を示す。なおかなり高レベルの凝集が得られたが、表 I に脆いと示した凝集物は滞留時間中に生成物により多くの

せん断を加えることができる混合機内では可成容易に崩壊するであろう。

さらに実施例2から明らかなように、純水（比較例-A）に代わる食塩水（NaCl）の使用は生成した凝集物の脆さを増しそしてそれを崩壊させた。VORANOL 2070のような他の添加剤の存在下では凝集のレベルは低下した。生成物の遠心分離容量（CC）は処理によって若干減少したが、これは固有の「希釈効果」によると思われた。CCは最終組成物中の生成物について試験した。この最終組成物の一部が不活性（膨潤不能）の水からなった場合には、「希釈した」ポリマーの吸収容量は減少すると考えられた。

#### 実施例7ないし9

実施例7ないし9の試料は、供給ポリマー2（68パーセントの中和度を有する2500ppmの、熱処理されておらず、水分濃度が2.5パーセントの、高エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート）を用いた以外は実験手法1に従って作った。添加剤の種類および量を表IIに示す。ついで得られたポリマー粒子について吸収性を試験し、その結果も表IIに報告した。

表 II

凝集物の生成および吸収性能に及ぼす塩化アルミニウムおよび塩化ナトリウムの効果

実施例番号	水 (%)	食塩水 (20%)	$\text{AlCl}_3$ $6\text{H}_2\text{O}$ (ppm)	凝集物 (%>0.8mm)	CC (g/g)	AUL (0.3psi) (g/g)	AUL (0.6psi) (g/g)	AUL (1.0psi) (g/g)
供給ポリマー 2					29.7	20.7	9.4	8.0
7	5	-	1000	63.7	27.6	25.5	17.4	9.3
8	-	6.25	1000	18.4	27.3	24.5	16.4	9.2
9	-	3.125	2000	7.4	24.8	24.0	18.8	11.4

実施例 7、8 および 9 の結果は凝集の低下に対する  $\text{NaCl}$  のプラスの効果及びアルミニウムイオンの強力な影響力を裏付ける。しかしながらアルミニウムイオンはまた遠心分離容量の減少を犠牲にして生成物の荷重当り吸収力を増大させた。

#### 実験手法 2

無処理の熱処理ポリマー試料を採取しなかったため、実験 10 ないし 13 の場

合の供給ポリマーの特定の性質は求められなかった。したがって結果は実験後に商業生産の場から直接得られた比較生成物（比較例B，C）と比較することしかできない。該ポリマーは同じ供給ポリマーに属するが生産現場で標準法（0.7パーセントの純水）によって再加湿された。

#### 実施例10および11

##### （商業規模における連続的再加湿）

実験手法2に従い、実施例10および11を、CCが28g/gである供給リマー3（供給ポリマー2と同じ組成であるが製造ロットが異なり、かつ熱処理を行ってある）について行った。該実施例は混合機（形式350mm Z i g - Z a g B l e n d e r, N i r o A / S. D e n m a r k 製）内で行い、該混合機は供給ポリマーおよび水溶液のための供給ラインに接続されていた。供給ポリマーは1分という生成物の滞留時間に相当する1100±100kg/時の速度で混合機に送入し、さらに生成物中の所望度の水分が得られるように必要に応じて液体流を送入した。両供給流はコンピューターで制御した。混合機は加湿生成物を二軸スクルーコンベヤー（S e g l e r S D 3 5 0）に排出するが、該コンベヤーは連続混合状態における20から30分間の補足的滞留時間を確保し、それによって水分に樹脂粒子間及び粒子内に分布させ、かつ凝集を防ぐのに十分な時間を与えるだけの作業容量を与える。再加湿生成物はこのコンベヤーを出た後サイロに搬送された。生成物試料は混合機とコンベヤーの間及びコンベヤーとサイロの間のラインで採取した。

#### 実施例12および13ならびに比較例BおよびC

実施例10の手法に従い、CCがそれぞれ35g/gおよび29g/gの供給ポリマー4及び5を用いて実施例12、13及び比較例BおよびCを行った。供給ポリマー4は68パーセントの中和度を有する3500ppmの熱処理H E - T M P T Aであり、供給ポリマー5は68パーセントの中和度を有する5500ppmの熱処理H E - T M P Tであった。試験結果を表IIIに示す。

表 III

生産規模の高速混合機における連続再加湿

実施例/ 比較例番号	水 (%)	食塩水 (20%)	VORANOL (ppm)	二軸スクリーン コンバ	凝集物 (%>0.8mm)	CC (g/g)	AUL (0.3psi) (g/g)	AUL (0.6psi) (g/g)	AUL (1.0psi) (g/g)
10	-	2.5	500	なし	n.d. <sup>1</sup>	28.1	28.2	22.3	17.5
11	-	2.5	500	あり	0.2	27.5	28.3	23.2	17.0
C	0.7			あり	1.4	28.8	28.5	22.9	17.3
12	2.0	-	500	あり	0.5	35.3	30.5	19.5	11.6
13	-	3.4	500	あり	1.1	30.4	29.1	21.9	15.6
B	0.7	-	-	あり	1.8	34.2	32.4	23.9	12.1

混合機を出たときの生成物は若干湿気があり、試料ビーカー中で極めて脆い塊を形成した。  
信頼できるPSD測定はできなかった。永続的混合状態の補足的滞留時間がなければ、生成物はサイクロ内で流動性のない塊を形成するであろう。

実施例10ないし13の結果は再加湿プロセスにおける添加剤の重要性を立証する。実施例11および12は水が樹脂粒子の表面領域から中心部に移行し去るまで混合機中の再加湿樹脂が凝集を阻止するのに十分な滞留時間を有することの

重要性を強調し、そして添加剤を加えずに0.7パーセントの水だけで処理した対照試料はすでに著しい凝集を示し、凝集物は脆くなかった。

### 実験手法 3

#### 実施例 14 ないし 20 (F o r t b e r g   S t y l e   P a d d l e   B l e n d e r におけるバッチ式再加湿)

1650 g の供給ポリマー 3 を F o r b e r g 混合機に入れて液体を加える前に50℃に加温した。噴霧スプレーノズルを用いて種々の添加剤を含む水溶液をポリマー物質に吹き付けた。溶液は分取SAP100グラム当たり1グラムの水で適用され、混会物は各分取後4分間攪拌された。所望量の液体を添加した後混合機からポリマーを取り出した。

表IVに実施例14ないし20の試験結果を要約する。これらの実験では、供給ポリマー6の再加湿のために実験手法3を適用した。供給ポリマー6は、主架橋剤として高エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよび二次架橋剤としてポリエチレングリコールを含有する、乾燥し熱処理して、部分中和させた、ポリアクリリ酸であった。



表 IV

Forberg Blender における種々の添加剤を用いる S A P の再加湿  
(濃度はすべて固体供給ポリマーを基準にする)

実施例番号	供給ポリマー 6	14	15	16	17	18	19	20
ポリオール (ppm)	-	650	1950	650	650	-	-	-
N a C l . ( ppm )	-	-	-	-	10400	-	-	-
N a <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> ( ppm )	-	-	-	10500	-	-	-	-
A l <sup>3+</sup> ( ppm )	-	-	-	-	-	540	1270	2120
C C ( g / g )	36.5	34.1				32.8	31.4	32.1
A U L <sub>0.3</sub> psi ( g / g )	33.7	29.6				27.5	25.6	25.3
A U L <sub>0.4</sub> psi ( g / g )	21.5	18.1				16.9	14.7	15.7
A U L <sub>0.9</sub> psi ( g / g )	12.7	11.9				11.2	11.5	10.3
*	2	4	4	6	4	5	6	>10

\* ランロール指数が 30.48cm (1 フィート) を超えるときの水分含量 (%)

これらのデータはインジサイザー ( i n d i c i z e r ) を用いて測定した湿润樹脂粒子の凝集性を、硫酸アルミニウムおよび硫酸ナトリウムが低下させることを示す。ポリオールは、粒子が凝集し始める前に、2 倍もの水を適用させて樹脂粒子の表面に水をより均等に分布させるように思われた。これらのデータは、塩類を用いて樹脂粒子の凝集性をさらに低下させる添加剤効果をも示した。データは、添加塩類の種類及び量によっては、樹脂が水中で凝集を生じ始めることなく自重の 10 パーセンを上回る水を吸収できることを示した。

実験手法 4実施例 21ないし 24 (Munson Blenderにおける連続式再加湿)

これらの実施例は、主架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレートおよび二次架橋剤としてポリエチレングリコールを含有し、乾燥し、熱処理し、部分中和したポリアクリル酸である供給ポリマー7を使用する。供給ポリマー7はスクリュウフィーダーを用いて4,536kg/分の供給速度で連続的にMunson混合機(形式16×4)に送入された。この連続式混合機は、23.5cmの「ウェーブレングス(wavelength)」および16.2cmのベンド間長さを有し、90°隔たって配設されたのこぎり刃状の4個の幅4.45cmの金属片ベントを備えた。リフターは円筒壁に固定され、円筒全体が15rpmの速度で回転した。高さ7.94cmの内部せき(weir)が26.3リットルの保持容量および一定供給速度下の4分という滞留時間を確保した。大小2種の液圧ノズル(形式650017および650067)のスプレーノズルはSpraying Systems companyから供給された。試料は定常条件(操作時間12分後)において採取した。

供給ポリマー7は連続式Munson混合機において実験手法4に従って処理した。実施例21ないし24において、アルミニウム源は水和硫酸アルミニウムであった。条件及び試験結果を表Vに示した。

表 V

連続操作のMunson混合機における種々の条件下のSAPの再加湿

実施例番号	2 1	2 2	2 3	2 4
添加水分 (湿潤量基準%)	1.33	1.79	1.84	1.86
液体流量 (ml/分)	61	85.7	87	90.4
ポリオール (乾燥量基準ppm)	0	630	0	650
Al <sup>3+</sup> (乾燥量基準ppm)	0	0	985	1000
過大品 (800ミクロンを超えるものの%)	1.05	0.02	0.02	0
CC (g/g)	25.3	27.1	27.9	28.4
AUL <sub>0.3psi</sub> (g/g)	28.2	28.1	27.7	27.1
AUL <sub>0.6psi</sub> (g/g)	23.3	24.6	22.4	20.6
AUL <sub>0.9psi</sub> (g/g)	18.1	19.5	17.2	13.6

表 V のデータもポリオールおよび硫酸アルミニウムが湿潤樹脂粒子の凝集性をいかに低下させるかを示す。単独で用いた添加剤はいずれも本実験では同様に機能した。しかし、実施例 2 4 のように、一緒に用いるときには、この水分添加レベルでは樹脂の凝集は検知できなかった。これは、添加剤を用いずに水を加えることによって生じた凝集のレベル (実施例 2 1) にくらべて著しい改善であった。

#### 実験手法 5

##### 実施例 2 5 および 2 6 - SAP 粒子表面における反応物のすぐれた分布

これら実施例の場合には、供給ポリマー 8 (68 パーセント中和させた、4000 ppm の、HE-TMP TA で架橋させた無熱処理 SAP) を使用した。50 g の SAP および所望の添加剤を溶解させた 3.75 g の水をスパチュラを用いて 300 mL のガラスビーカー中で混合した。この操作を用いると多少のかなり脆い凝集物が生成した。混合 10 分後、生成物を 1 mm の篩に慎重に押し込むことによってこれらの凝集物は破壊した。20 g の被覆物質を流動浸漬層乾燥機

で200℃で15分間連続的に熱処理を行った。試験結果を表IVに示した。

表 VI

SAP表面における溶解状態の反応物の分布に及ぼす金属イオンの影響  
①固形量基準%； ②固形量基準ppm

実施例	供給ポリマー-8	25	26
水 ①		7.5	7.5
GAP E' ②		1000	1000
DOWANOL* - TPM①		1.5	1.5
NaCl ①		0	1.5
CC (g/g)	36.3	39.8	37.3
AUL <sub>0.6psi</sub> (g/g)	7.7	21.3	25.5
AUL <sub>1.0psi</sub> (g/g)	8.0	10.4	13

'GAP E = 没食子酸プロピルエステル

\* Dow Chemical Company の登録商標

WO95/05856の教示から、抑制剤の存在が高吸収性ポリマーの熱処理中にAULの増大を助けることは公知であった。実験25および26の結果は、抑制剤水溶液中の塩類の存在が粒子表面における抑制剤溶液のより均一な分布を可能にしたことならびに親水性溶剤および/または界面活性剤を用いずにこのようなAULの増大をもたらすことを立証する。

#### 実験手法6

実施例27ないし30-SAP粒子表面における表面後架橋剤のすぐれた分布

これらの実施例には、供給ポリマー9（68パーセント中和した、4300ppmの、HE-TMPTAで架橋させた熱処理SAP）を使用した。50gの供給ポリマーを薄層として直径20cmの平皿に入れた。該生成物に、6.97パーセントのグリセリンを含む水溶液（実験27及び29）ならびに5.66パーセントのグリセリンおよび18.87パーセントの塩化ナトリウムを含む水溶液（実験28および30）を吹き付け、さらに該溶液が出来るだけ均一に分布するまで手で混合した。供給ポリマーを基準にして3000ppmのグリセリンおよび4パーセントの水を含有するまで該溶液をポリマーに加えた。

表 V

連続操作のMunson混合機における種々の条件下のSAPの再加湿

実施例番号	2 1	2 2	2 3	2 4
添加水分 (湿潤量基準%)	1.33	1.79	1.84	1.86
液体流量 (ml/分)	61	85.7	87	90.4
ポリオール (乾燥量基準ppm)	0	630	0	650
Al <sup>3+</sup> (乾燥量基準ppm)	0	0	985	1000
過大品 (800ミクロンを超えるものの%)	1.05	0.02	0.02	0
CC (g/g)	25.3	27.1	27.9	28.4
AUL <sub>0.3psi</sub> (g/g)	28.2	28.1	27.7	27.1
AUL <sub>0.6psi</sub> (g/g)	23.3	24.6	22.4	20.6
AUL <sub>0.9psi</sub> (g/g)	18.1	19.5	17.2	13.6

表 V のデータもポリオールおよび硫酸アルミニウムが湿潤樹脂粒子の凝集性をいかに低下させるかを示す。単独で用いた添加剤はいずれも本実験では同様に機能した。しかし、実施例 2 4 のように、一緒に用いるときには、この水分添加レベルでは樹脂の凝集は検知できなかった。これは、添加剤を用いずに水を加えることによって生じた凝集のレベル (実施例 2 1) にくらべて著しい改善であった。

#### 実験手法 5

#### 実施例 2 5 および 2 6 - SAP 粒子表面における反応物のすぐれた分布

これら実施例の場合には、供給ポリマー 8 (68 パーセント中和させた、4000 ppm の、HE-TMPTA で架橋させた無熱処理 SAP) を使用した。50 g の SAP および所望の添加剤を溶解させた 3.75 g の水をスパチュラを用いて 300 mL のガラスビーカー中で混合した。この操作を用いると多少のかなり脆い凝集物が生成した。混合 10 分後、生成物を 1 mm の篩に慎重に押し込むことによってこれらの凝集物は破壊した。20 g の被覆物質を流動浸漬層乾燥機

で200℃で15分間連続的に熱処理を行った。試験結果を表IVに示した。

表 VI

SAP表面における溶解状態の反応物の分布に及ぼす金属イオンの影響  
①固形量基準%； ②固形量基準ppm

実施例	供給ポリマー-8	25	26
水 ①		7.5	7.5
GAP E' ②		1000	1000
DOWANOL* - TPM①		1.5	1.5
NaCl ①		0	1.5
CC (g/g)	36.3	39.8	37.3
AUL <sub>0.6psi</sub> (g/g)	7.7	21.3	25.5
AUL <sub>1.0psi</sub> (g/g)	8.0	10.4	13

<sup>1</sup> GAP E = 没食子酸プロピルエステル

\* Dow Chemical Company の登録商標

WO 95 / 05856 の教示から、抑制剤の存在が高吸収性ポリマーの熱処理中にAULの増大を助けることは公知であった。実験25および26の結果は、抑制剤水溶液中の塩類の存在が粒子表面における抑制剤溶液のより均一な分布を可能にしたことならびに親水性溶剤および／または界面活性剤を用いずにこのようなAULの増大をもたらすことを立証する。

#### 実験手法 6

実施例27ないし30 - SAP粒子表面における表面後架橋剤のすぐれた分布

これらの実施例には、供給ポリマー9（68パーセント中和した、4300 ppmの、HE-TMP TAで架橋させた熱処理SAP）を使用した。50gの供給ポリマーを薄層として直径20cmの平皿に入れた。該生成物に、6.97パーセントのグリセリンを含む水溶液（実験27及び29）ならびに5.66パーセントのグリセリンおよび18.87パーセントの塩化ナトリウムを含む水溶液（実験28および30）を吹き付け、さらに該溶液が出来るだけ均一に分布するまで手で混合した。供給ポリマーを基準にして3000ppmのグリセリンおよび4パーセントの水を含有するまで該溶液をポリマーに加えた。

この操作によって生成した緩い凝集物は、混合生成物を800ミクロンの篩を通過させることによって実質的に崩壊した。20gずつの被覆生成物を実験用流動層乾燥機内で200℃において5分間（実験27および28）ならびに10分間（実験29および30）連続的に熱処理を行った。残留凝集物を完全に崩壊させるために熱処理生成物を再び0.8ミクロンの篩を通過させた。熱処理時間及び試験結果を表VIIに示した。

表 VII

SAP表面における表面架橋剤の分布に及ぼす金属イオンの影響  
①固形量基準%； ②固形量基準ppm

実 施 例	供給ポリマー-8	27	28	29	30
水 ①	-	4	4	4	4
NaCl ①	-	-	1	-	1
グリセリン ②	-	3000	3000	3000	3000
熱処理 (分)	-	5	5	10	10
CC (g/g)	41.3	36.0	31.3	31.5	29.9
AUL <sub>0.3psi</sub> (g/g)	10.2	26.0	27.3	29.1	26.2
AUL <sub>0.4psi</sub> (g/g)	7.3	18.7	20.5	21.1	21.2
AUL <sub>0.5psi</sub> (g/g)	4.4	11.9	17.4	15.4	18.1

試験結果はコーティング配合物中の金属塩の存在がSAP粒子表面における表面後架橋剤の分布を改善させたことを示す。後架橋剤の最適な分布は粒子を囲む高架橋密度の均一性の形成のために重要であり、したがって良好な分布が高AULの望ましい発生を助ける。驚くべきことに、コーティング溶液が金属塩を含む場合には、親水性有機溶剤（水に不溶の）、または無機塩類、または界面活性剤は必要でなかった。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 98/07963

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08J3/12 //C08L101:14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 22940 A (DOW CHEMICAL COMPANY) 13 October 1994 cited in the application see claims 1-16 see page 8, line 9 - line 29 see example 1 see page 3, line 26 - page 4, line 3 see page 6, line 25 - page 7, line 26	1,7, 12-17
X	WO 95 05856 A (DOW CHEMICAL COMPANY) 2 March 1995 see claims 1,3,5 see page 10, line 24 - page 11, line 13 see page 12, line 31 - page 13, line 1 see page 8, line 1 - line 6 see page 9, line 37 - page 10, line 14 --- -/-	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
<b>* Special categories of cited documents:</b> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 August 1998		Date of mailing of the international search report 27/08/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hallemesch, A



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 98/07963

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 05080 A (DOW CHEMICAL COMPANY) 18 March 1993 cited in the application see claim 1 ---	1,16
X	US 5 385 983 A (A.T. GRAHAM) 31 January 1995 see claims 1-8,13 see example 6 and table 4, coating sample 6E ---	1,18-20
A	DE 41 33 699 A (PROF. DR. J. GARTZEN ET AL.) 15 April 1993 see claims 1-3,6 see column 2, line 30 - line 37 see column 2, line 47 - line 49 ---	1-4,6,9
A	US 5 002 986 A (Y. FUJIURA ET AL.) 26 March 1991 see claims 1,2,15 see column 7, line 44 - line 46 see column 12, line 10 - line 15 ---	1,2,8,9, 11
A	WO 92 20727 A (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 26 November 1992 see claims 1,4-6 -----	1,2,8,9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. :ional Application No

PCT/US 98/07963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9422940 A	13-10-1994	BR 9307837 A	09-01-1996
		AU 4276893 A	24-10-1994
		EP 0691995 A	17-01-1996
		JP 8508050 T	27-08-1996
WO 9505856 A	02-03-1995	AU 7639394 A	21-03-1995
		CN 1129911 A	28-08-1996
		EP 0715525 A	12-06-1996
		JP 9501975 T	25-02-1997
WO 9305080 A	18-03-1993	AU 663336 B	05-10-1995
		AU 2590592 A	05-04-1993
		CA 2116035 A	18-03-1993
		EP 0603292 A	29-06-1994
		JP 6510557 T	24-11-1994
US 5385983 A	31-01-1995	AU 5329994 A	09-05-1994
		EP 0664816 A	02-08-1995
		JP 8506363 T	09-07-1996
		WO 9409043 A	28-04-1994
DE 4133699 A	15-04-1993	NONE	
US 5002986 A	26-03-1991	JP 2111623 C	21-11-1996
		JP 2227435 A	10-09-1990
		JP 6008353 B	02-02-1994
WO 9220727 A	26-11-1992	AU 664702 B	30-11-1995
		AU 1788492 A	30-12-1992
		CA 2087445 A,C	18-11-1992
		EP 0598730 A	01-06-1994
		JP 5508437 T	25-11-1993
		MX 9202324 A	01-11-1992
		NO 934142 A	16-11-1993
		US 5362517 A	08-11-1994
		ZA 9203562 A	17-05-1993